

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation⁶ : H01M 8/04, 8/24	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/44844 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. November 1997 (27.11.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/02474 (22) Internationales Anmeldedatum: 15. Mai 1997 (15.05.97) (30) Prioritätsdaten: 196 20 501.8 22. Mai 1996 (22.05.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MTU MOTOREN- UND TURBINEN-UNION FRIEDRICHSHAFEN GMBH [DE/DE]; D-88040 Friedrichshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOFFMANN, Joachim [DE/DE]; Moorkulturstrasse 16, D-85467 Obermeuchinger- moos (DE). (74) Anwalt: WINTER, Josef; MTU Motoren- und Turbinen- Union Friedrichshafen GmbH, Patentabteilung ZJXP, D- 88040 Friedrichshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>

(54) Title: PROCESS FOR OPERATING A FUEL CELL ARRANGEMENT

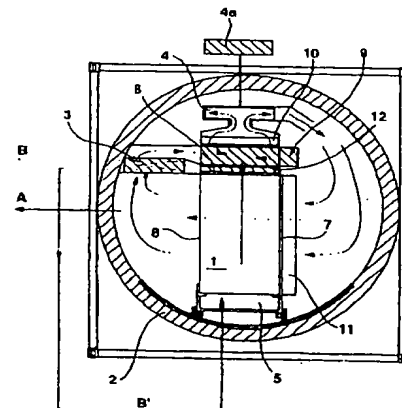
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM BETREIBEN EINER BRENNSTOFFZELLENANORDNUNG

(57) Abstract

The description relates to a process for operating a fuel cell arrangement (1) consisting of a number of fuel cells, in which fuel gas is supplied to the anodes of the fuel cells at an anode inlet (5), anode exhaust gas is removed from the anodes at an anode outlet (6), cathode gas is supplied to the cathodes of the fuel cells at a cathode inlet (7) and the cathode exhaust gas is removed from the cathodes at a cathode outlet (8). According to the invention, the oxygen concentration is measured at least at one point in the flow path of the cathode gas and/or the anode gas by means of a λ sensor and the flows of anode and/or cathode gas are adjusted depending on the result of the oxygen concentration measurement. The process is especially advantageous in controlling the gas composition in the operation of a fuel cell arrangement in which part of the cathode exhaust gas is returned from the cathode outlet (8) to the cathode inlet (7) and at least a part of the anode exhaust gas from the anode outlet (6) is mixed with the returned cathode gas.

(57) Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zum Betreiben einer aus einer Anzahl von Brennstoffzellen gebildeten Brennstoffzellenanordnung (1) beschrieben, bei dem an einem Anodeneingang (5) Brenngas zu den Anoden der Brennstoffzellen zugeführt, an einem Anodenausgang (6) Anodenabgas von den Anoden abgeführt, an einem Kathodeneingang (7) Kathodengas zu den Kathoden der Brennstoffzellen zugeführt und an einem Kathodenausgang (8) das Kathodenabgas von den Kathoden abgeführt wird. Gemäß der Erfindung wird zumindest an einem Punkt des Strömungsweges von Kathodengas und/oder Anodengas die Sauerstoffkonzentration mittels einer λ -Sonde gemessen und es werden die Ströme von Anodengas und/oder Kathodengas in Abhängigkeit von dem Meßwert für die Sauerstoffkonzentration eingestellt. Besonders vorteilhaft ist das Verfahren zur Regelung der Gaszusammensetzung beim Betreiben einer Brennstoffzellenanordnung, bei der ein Teil des Kathodenabgases vom Kathodenausgang (8) zum Kathodeneingang (7) zurückgeführt und zumindest ein Teil des Anodenabgases vom Anodenausgang (6) dem rückgeführten Kathodengas beigemischt wird.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauritanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LJ	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

BESCHREIBUNG

Verfahren zum Betreiben einer Brennstoffzellenanordnung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Betreiben einer aus einer Anzahl von Brennstoffzellen gebildeten Brennstoffzellenanordnung, bei dem an einem Anodeneingang Brenngas zu den Anoden der Brennstoffzellen zugeführt, an einem Anodenausgang Anodenabgas von den Anoden abgeführt, an einem Kathodeneingang Kathodengas zu den Kathoden der Brennstoffzellen zugeführt und an einem Kathodenausgang Kathodenabgas
10 von den Kathoden abgeführt wird. Insbesondere betrifft die Erfindung ein derartiges Verfahren, bei dem zumindest ein Teil des Kathodenabgases vom Kathodenausgang zum Kathodeneingang zurückgeführt und zumindest ein Teil des Anodenabgases vom Anodenausgang dem rückgeführten Kathodengas beigemischt wird.
- 15 Beim Betrieb von Brennstoffzellen ist es von Bedeutung, daß das Anodengas (Brenngas) und das Kathodengas (Oxidans) möglichst in einem stöchiometrischen Verhältnis vorliegen, da andernfalls die Brennstoffzellen nicht mit maximalem Wirkungsgrad betrieben werden können und eine ungünstige Abgaszusammensetzung die Folge ist.
- 20 In der jüngeren Zeit werden Verfahren der oben genannten Art zur Anwendung gebracht, bei denen zumindest ein Teil des Kathodenabgases vom Kathodenausgang zum Kathodeneingang zurückgeführt und zumindest ein Teil des Anodenabgases vom Anodenausgang dem rückgeführten Kathodengas beigemischt wird. Ein derartiges Verfahren findet insbesondere Anwendung bei einer Brennstoffzellenanordnung, die von
25 einem gasdichten Gehäuse umgeben ist, wobei das Kathodenabgas vom Kathodenausgang in das Innere des gasdichten Gehäuses abgegeben und zur Rückführung zum Kathodeneingang im Inneren des gasdichten Gehäuses in Zirkulation versetzt wird, wobei ein Teil des Anodenabgases vom Anodenausgang dem im Inneren des gasdichten Gehäuses zirkulierenden Kathodengas beigemischt wird. Eine solche Brennstoffzellenanordnung ist als
30 Hot Module bekannt.
- Bei Schmelzkarbonatbrennstoffzellen, auf welche die vorliegende Erfindung vorzugsweise anwendbar ist, wird den Anoden der Brennstoffzellenanordnung als Anodengas ein Brenngas in Form einer Mischung aus beispielsweise H_2 , CO_2 , H_2O , CH_4 , CO u.a.
35 zugeführt, wobei das im Brenngas enthaltene H_2 unter Entstehung von CO_2 und H_2O elektrochemisch umgesetzt und verbraucht wird. Auch unter optimalen Betriebsbedingungen wird der Brennstoff jedoch nur zu einem Teil umgesetzt, nämlich zu etwa 60 - 80% bezogen auf den Brenngas-Anteil. Der restliche Teil des Brenngases gelangt

- beim Hot Module am Anodenausgang direkt in den Kathodengasstrom. Damit eine kontrollierte Verbrennung des restlichen Brenngases mit dem Sauerstoff des Kathodengases gewährleistet ist, ist dicht hinter dem Anodenausgang eine katalytische Verbrennungseinrichtung vorgesehen, welche die Aufgabe hat, reaktionsfähige Mischungen von Brenngas und Kathodengas katalytisch zu verbrennen. Hierfür ist eine ausreichende Konzentration an Sauerstoff erforderlich. Ohne die kontrollierte katalytische Verbrennung der restlichen Brenngasanteile könnte beim Entstehen eines zündfähigen Gemischs eine Verpuffung innerhalb des Hot Modules stattfinden und dieses zerstören.
- 10 Ein weiteres Problem bei einer Brennstoffzellenanordnung, die nach dem oben genannten Prinzip eines Hot Modules aufgebaut ist, besteht darin, daß bei einer zu geringen Sauerstoffkonzentration in der katalytischen Verbrennungseinrichtung die unvollständig abgebaute reduktive Gasatmosphäre auf die Kathodenseite der Brennstoffzellen gelangt und dort die kathodenseitigen Komponenten zerstört. Ähnlich werden die anodenseitigen
- 15 Komponenten durch Oxidation zerstört, wenn eine oxidierende Atmosphäre in den Anodenraum der Brennstoffzellen gelangt.

- Bisher erfolgt die korrekte Einstellung der Anodengas- und Kathodengasströme sowie des Mischungsverhältnisses von Kathodenabgas und Anodenabgas auf manuelle Weise auf der Grundlage von Meßwerten, die durch gaschromatographische Auswertung von der Brennstoffzellenanordnung beim Betrieb an verschiedenen Stellen entnommenen Gasproben gewonnen wurden. Dabei ist nachteilig, daß aufgrund der nur in größeren zeitlichen Abständen erfolgenden Probeentnahme eine kontinuierliche Überwachung nicht möglich ist, so daß sich allenfalls schleichende Veränderungen aufdecken lassen, eine Reaktion auf
- 25 spontane Störungen jedoch nicht möglich ist.

- Aus dem japanischen Patent-Abstract JP 03-101061 ist es für Phosphorsäurebrennstoffzellen bekannt die Sauerstoffkonzentration im Abgas oder die Wasserstoffkonzentration und die Kohlendioxidkonzentration in der Abluft der Brennstoffzellen zu erfassen, um das Entstehen von Restmengen an Phosphorsäure frühzeitig zu erfassen. Weiterhin ist aus dem Automobilbereich die Verwendung von λ - Sonden bekannt, um zum Zwecke katalytischer Abgasreinigung eine Gemischaufbereitung nahe dem stöchiometrischen Kraftstoff/Luft-Verhältnis zu erreichen.
- 30 Zur ständigen Überwachung und Regelung der Gasströme einer Hot-Module-Brennstoffzellenanordnung ist es derzeit erforderlich für jede Gaskomponente einen Meßwertgeber und einen Massendurchflußregler vorzusehen und eine Regelung auf der

Grundlage aller erhaltenen Meßwerte vorzunehmen. Dies führt zu einem äußerst aufwendigen und schwer zu beherrschenden Regelungssystem.

5 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es somit ein Verfahren zum Betreiben einer Brennstoffzellenanordnung der oben angegebenen Art zu schaffen, bei dem die Regelung der in der Brennstoffzellenanordnung umgesetzten Gasströme zuverlässig und mit geringem Aufwand möglich ist.

10 Diese Aufgabe wird gemäß der vorliegenden Erfindung dadurch gelöst, daß zumindest an einem Punkt des Strömungsweges von Kathodengas und/oder Anodengas die Sauerstoffkonzentration mittels einer λ -Sonde gemessen und die Ströme von Anodengas und/oder Kathodengas und/oder das Mischungsverhältnis von Kathodenabgas und Anodenabgas in Abhängigkeit von dem Meßwert für die Sauerstoffkonzentration eingestellt werden.

15 Gemäß einer Weiterbildung der Erfindung ist es vorgesehen, daß die Sauerstoffkonzentration am Kathodeneingang und/oder am Kathodenausgang gemessen und in Abhängigkeit vom Meßwert für die Sauerstoffkonzentration die Zufuhr von frischem Kathodengas in den zwischen Kathodenausgang und Kathodeneingang zirkulierenden Kathodengasstrom eingestellt wird.

20 Gemäß einer anderen Weiterbildung ist es vorgesehen, daß die Sauerstoffkonzentration am Kathodeneingang und/oder am Kathodenausgang gemessen und in Abhängigkeit von dem Meßwert für die Sauerstoffkonzentration das Rückführungsverhältnis des Kathodengases vom Kathodenausgang zum Kathodeneingang eingestellt wird.

30 Gemäß einer anderen Weiterbildung ist es vorgesehen, daß die Sauerstoffkonzentration des Anodenabgases gemessen wird, nachdem dessen reduktive Bestandteile durch katalytische Verbrennung mit dem Sauerstoff von zugeführter Luft verbrannt worden sind, und daß in Abhängigkeit von dem Meßwert für die Sauerstoffkonzentration die Menge des dem Anodeneingang zugeführten Brenngases und/oder der zugeführten Luft im Sinne einer Optimierung der katalytischen Verbrennung eingestellt werden.

35 Gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung ist es vorgesehen, daß die Messung der Sauerstoffkonzentration mittels einer λ -Meßsonde mit einer Sprungcharakteristik erfolgt, die für einen Bereich geringer Sauerstoffkonzentration ein erstes Signal mit einer geringen konzentrationsabhängigen Signaländerung und für einen Bereich hoher Sauerstoffkonzentration ein zweites, vom ersten Signal verschiedenes Signal mit einer

geringen konzentrationsabhängigen Signaländerung, sowie dazwischen ein sich sprunghaft änderndes Signal abgibt, und daß die Einstellung der Anodengas- und/oder Kathodengasströme und/oder die Zuführung von Frischluft zur katalytischen Verbrennung im Sinne eines Erlangens hoher Sauerstoffkonzentration erfolgt.

5

Gemäß einem alternativen Ausführungsbeispiel ist es vorgesehen, daß die Messung der Sauerstoffkonzentration mit einer λ -Meßsonde mit einer näherungsweise linearen Änderung in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration erfolgt, und daß die Einstellung der Anodengas- und/oder Kathodengasströme und/oder die Zuführung von Frischluft zur katalytischen Verbrennung so erfolgt, daß sich eine Sauerstoffkonzentration in einem vorgegebenen Bereich einstellt.

10

Gemäß einer Weiterbildung hiervon ist es vorgesehen, daß die Messung der Sauerstoffkonzentration im Kathodengasstrom erfolgt und die Gasströme so eingestellt werden, daß eine vorgegebene Mindestkonzentration an Sauerstoff im Kathodengasstrom nicht unterschritten wird.

15

Gemäß einer anderen Weiterbildung ist es vorgesehen, daß die Sauerstoffkonzentration so eingestellt wird, daß für Kathodengas und Anodengas ein λ -Verhältnis von 1,4 bis 2,2, vorzugsweise von etwa 1,8 besteht.

20

Von besonderem Vorteil ist es, das erfindungsgemäße Verfahren bei einer von einem gasdichten Gehäuse umgebenen Brennstoffzellenanordnung zu verwenden, bei der das Kathodenabgas vom Kathodenausgang in das Innere des gasdichten Gehäuses abgegeben und zur Rückführung zum Kathodeneingang im Inneren des gasdichten Gehäuses in Zirkulation versetzt wird, wobei ein Teil des Anodenabgases vom Anodenausgang dem im Inneren des gasdichten Gehäuses zirkulierenden Kathodengas beigemischt wird.

25

Im folgenden werden Ausführungsbeispiele der Erfindung anhand der Zeichnung erläutert. Es zeigt:

30

Figur 1 eine Querschnittsansicht einer Brennstoffzellenanordnung, die in einem gasdichten Gehäuse untergebracht ist, bei der Ausführungsbeispiele des erfindungsgemäßen Verfahrens verwirklicht werden;

35

Figur 2 ein Diagramm, welches das Ausgangssignal einer ersten Art von bei der vorliegenden Erfindung verwendeten λ -Sonde in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration zeigt; und

- 5 Figur 3 ein Diagramm, das die Abhängigkeit des Ausgangssignals einer zweiten Art von der bei der vorliegenden Erfindung verwendeten λ -Sonde von der Sauerstoffkonzentration in dem zu messenden Gas zeigt.

Figur 1 zeigt eine Brennstoffzellenanordnung 1, die in einem gasdichten Gehäuse 2 nach Art
10 eines Hot Modules angeordnet ist. Die aus einer Anzahl von in einem Stapel konfigurierten Brennstoffzellen gebildete Brennstoffzellenanordnung 1 wird von einem Anodeneingang 5 zu einem Anodenausgang 6 hin von einem Anodengas in Form eines Brenngases durchströmt, wobei das Anodengas über eine Brenngasleitung B in das Innere des
15 gasdichten Gehäuses 2 geführt wird. Im Inneren des gasdichten Gehäuses 2 kann ein Wärmetauscher 3 vorgesehen sein, durch den hindurch das Brenngas und von dort über eine Brenngasleitung B' zum Anodeneingang 5 geführt wird. Der Wärmetauscher 3 ist ein Gas/Gas-Wärmetauscher, der einerseits vom Brenngas und andererseits von einer Strömung des innerhalb des gasdichten Gehäuses 2 zirkulierenden Kathodengas durchströmt wird, wobei Wärme vom Kathodengas an das Brenngas übertragen wird. Das Kathodengas tritt
20 an einem Kathodeneingang 7 in die Brennstoffzellenanordnung 1 ein und verläßt diese an einem Kathodenausgang 8. Wie aus der Figur ersichtlich ist, sind die Strömungsrichtungen von Kathodengas und Anodengas in der Brennstoffzellenanordnung senkrecht zueinander. Die Strömung des Kathodengases vom Kathodenausgang 8 zum Kathodeneingang 7 wird mittels eines Gebläses 4 aufrechterhalten, das innerhalb des gasdichten Gehäuses 2
25 angeordnet ist und von einem außerhalb des gasdichten Gehäuses 2 befindlichen Gebläseantrieb 4a angetrieben wird. Der Strömung des Kathodengases wird in einem Anodengasmischer 9 das den Anodenausgang 6 verlassende Anodenabgas zugemischt, von wo aus es in das Gebläse 4 eintritt. Zwischen den Anodengasmischer 9 und das Gebläse 4 ist eine katalytische Verbrennungseinrichtung 10 geschaltet, welche in dem Anodenabgas
30 enthaltene brennbare Restbestandteile auf katalytische Art verbrennt. In Strömungsrichtung vor dem Kathodeneingang 7 kann ein Diffusor 11 angeordnet sein, durch welchen die Strömung des Kathodengases vergleichmäßigt wird. Die Zufuhr von Frischluft für den Betrieb der Brennstoffzellenanordnung erfolgt über den Anodengasmischer 9, Abgas wird aus dem Inneren des gasdichten Gehäuses 2 über eine Abgasleitung A abgegeben. Durch
35 den Anodengasmischer 9 wird das mit dem Anodenabgas gemischte Kathodenabgas zum Kathodeneingang 7 zurückgeführt.

Gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel der Erfindung ist es vorgesehen eine λ -Sonde zur Messung der Sauerstoffkonzentration vorzusehen, welche sich in dem zwischen dem Kathodenausgang 8 und dem Kathodeneingang 7 zirkulierenden Kathodengasstrom befindet und im Bereich des Kathodenausgangs 8 angeordnet ist. Mittels dieser λ -Sonde wird die Sauerstoffkonzentration in der Strömung des Kathodengases bestimmt und dazu verwendet die Strömungen von Anodengas und/oder Kathodengas so zu steuern, daß eine vorgegebene Mindestkonzentration des Sauerstoffs nicht unterschritten wird.

Dabei wird das Verhältnis

10

$$\lambda = \frac{\text{tatsächliches Kathodengas-Anodengas-Verhältnis}}{\text{stöchiometrisches Kathodengas-Anodengas-Verhältnis}}$$

so eingestellt, daß sich für λ ein Wert von 1,4 bis 2,2, vorzugsweise von etwa 1,8 ergibt.

15

Die Erfassung der Sauerstoffkonzentration im Kathodengasstrom erfolgt vorzugsweise mittels einer λ -Sonde mit einer Charakteristik, wie sie im Diagramm der Figur 1 dargestellt ist. Dort ist das von der λ -Sonde abgegebene Signal in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration dargestellt. Wie ersichtlich ist, ändert sich das Signal näherungsweise linear in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration, so daß es möglich ist Änderungen der Sauerstoffkonzentration über einen weiten Bereich gut zu folgen und in Abhängigkeit vom Ausgangssignal der λ -Sonde die Gasströme zu regeln.

20

Gemäß einem zweiten Ausführungsbeispiel erfolgt die Messung der Sauerstoffkonzentration mittels einer λ -Sonde die im Strom des Anodenabgases hinter der katalytischen Verbrennungseinrichtung 10 angeordnet ist, wo die reduktiven Bestandteile des Anodenabgases mit dem Sauerstoff der zugeführten Luft oxidiert werden. In Abhängigkeit von der gemessenen Sauerstoffkonzentration werden die Ströme des das Anodengas bildenden Brenngases und/oder der zugeführten Luft so geändert, daß das Entstehen einer reduktiven Gasatmosphäre verhindert wird, die durch Sauerstoffmangel in der katalytischen Verbrennungseinrichtung entstehen würde. Eine solche reduktive Gasatmosphäre würde zur Zerstörung der Komponenten im Kathodenraum der Brennstoffzellen führen, wenn sie dorthin gelangt.

25

30

Zur Erfassung der Sauerstoffkonzentration ist eine λ -Sonde mit einer Charakteristik besonders geeignet, wie sie im Diagramm der Figur 2 dargestellt ist. Wie ersichtlich ist, gibt die λ -Sonde für einen Bereich geringer Sauerstoffkonzentration ein erstes, niedriges, Signal mit einer geringen konzentrationsabhängigen Signaländerung und für einen Bereich hoher

35

Sauerstoffkonzentration ein zweites, hohes, vom ersten Signal verschiedenes Signal mit einer ebenfalls geringen konzentrationsabhängigen Signaländerung ab. Im Übergangsbereich zwischen diesen beiden Konzentrationsbereichen gibt die λ -Sonde ein sich sprunghaft änderndes Signal ab. Grob gesprochen gibt die λ -Sonde somit zwei Ausgangssignale ab, nämlich ein niedriges Ausgangssignal bei Sauerstoffmangel und ein hohes Ausgangssignal bei Sauerstoffüberschuß. Die Regelung der Gasströme erfolgt auf einfache Weise nach Art einer Zwei-Punkt-Regelung, indem beim Unterschreiten einer vorgegebenen Sauerstoffkonzentration, die mit dem Sprungwert der λ -Sonde übereinstimmt, ein Ausgangssignal abgegeben wird, durch das der Brenngaszustrom vermindert und/oder der Luftzustrom erhöht wird, so daß der Sauerstoffmangel behoben wird.

Gemäß einem dritten Ausführungsbeispiel ist es vorgesehen die Brennstoffzellenanordnung bei Auftreten von Störungen gegen Beschädigung oder Zerstörung zu schützen. Wenn im Falle einer Störung die Zuführung der Betriebsgase, also des Anodengases und des Kathodengases abgeschaltet wird, verbleiben in den Brennstoffzellen die zuletzt zugeführten Gase. Durch Diffusionsprozesse kommt es zu einem Ausgleich der Konzentrationen in der Weise, daß Anodengas in den Kathodenraum wandert und Kathodengas in den Anodenraum wandert. Solange diese Gase aufgrund von Selbstentzündung noch miteinander reagieren, ist dieser Zustand nicht kritisch. Erst wenn bei Unterschreiten der Selbstentzündungstemperatur von etwa 550°C die Reaktion aufhört oder einer der beteiligten Reaktionspartner verbraucht ist, kann der verbleibende Reaktionspartner Schäden im Raum der jeweiligen Elektrode anrichten. Gelangt O_2 an die Anodenkomponenten, so führt dies unweigerlich zur Oxidation der Komponenten, während eine Anwesenheit von H_2 im Kathodenraum zur Reduktion der Kathodenkomponenten führt. Gemäß dem vorliegenden Ausführungsbeispiel wird die Gaszusammensetzung mittels einer λ -Sonde gemessen und in Abhängigkeit vom Meßwert gezielt die Unterschußkomponente, also H_2 oder Luft bzw. O_2 zugeführt, um die Zusammensetzung in der Nähe des stöchiometrischen Verhältnisses zu halten, wo die oxidierenden und reduzierenden Bestandteile gleichmäßig abgebaut werden.

Für eine derartige Regelung ist wiederum eine λ -Sonde mit einer Sprungcharakteristik, wie sie in Figur 2 gezeigt ist, geeignet. Die Regelung erfolgt in der Weise, daß die Konzentration der Gase nahe der Sprungkonzentration gehalten wird, bei der das Ausgangssignal der λ -Sonde zwischen dem hohen und dem niedrigen Ausgangssignal wechselt und das dem stöchiometrischen Verhältnis entspricht.

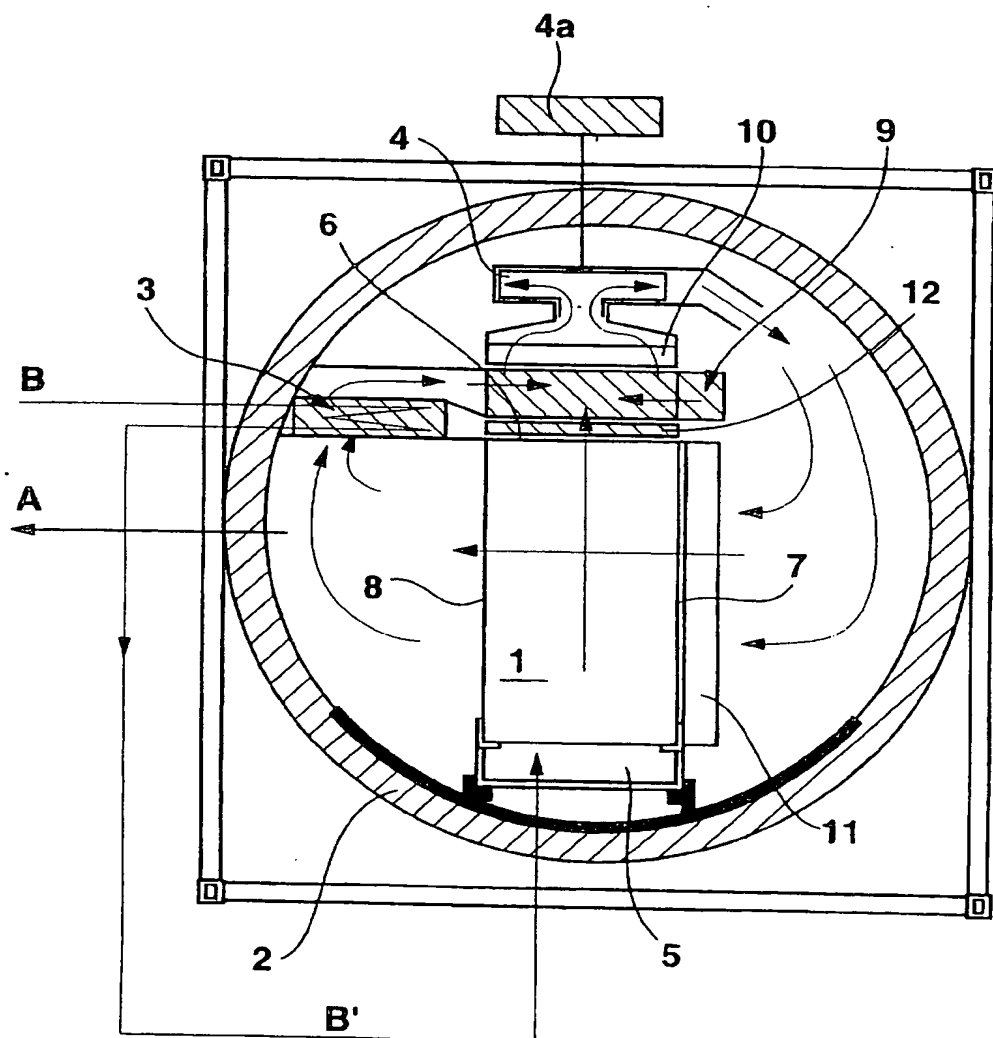
PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Betreiben einer aus einer Anzahl von Brennstoffzellen gebildeten Brennstoffzellenanordnung (1), bei dem an einem Anodeneingang (5) Brenngas zu den Anoden der Brennstoffzellen zugeführt, an einem Anodenausgang (6) Anodenabgas von den Anoden abgeführt, an einem Kathodeneingang (7) Kathodengas zu den Kathoden der Brennstoffzellen zugeführt und an einem Kathodenausgang (8) das Kathodenabgas von den Kathoden abgeführt wird, wobei insbesondere zumindest ein Teil des Kathodenabgases vom Kathodenausgang (8) zum Kathodeneingang (7) zurückgeführt und zumindest ein Teil des Anodenabgases vom Anodenausgang (6) dem rückgeführten Kathodengas beigemischt wird, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest an einem Punkt des Strömungsweges von Kathodengas und/oder Anodengas die Sauerstoffkonzentration mittels einer λ -Sonde gemessen und die Ströme von Anodengas und/oder Kathodengas und/oder das Mischungsverhältnis von Kathodenabgas und Anodenabgas in Abhängigkeit von dem Meßwert für die Sauerstoffkonzentration eingestellt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sauerstoffkonzentration am Kathodeneingang (7) und/oder am Kathodenausgang (8) gemessen und in Abhängigkeit vom Meßwert für die Sauerstoffkonzentration die Zufuhr von frischem Kathodengas in den zwischen Kathodenausgang (8) und Kathodeneingang (7) zirkulierenden Kathodengasstrom eingestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Sauerstoffkonzentration am Kathodeneingang (7) und/oder am Kathodenausgang (8) gemessen und in Abhängigkeit von dem Meßwert für die Sauerstoffkonzentration das Rückführungsverhältnis des Kathodengases vom Kathodenausgang (8) zum Kathodeneingang (7) eingestellt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Sauerstoffkonzentration des Anodenabgases gemessen wird, nachdem dessen reduktive Bestandteile durch katalytische Verbrennung mit dem Sauerstoff von zugeführter Luft verbrannt worden sind, und daß in Abhängigkeit vom Meßwert für die Sauerstoffkonzentration die Menge des dem Anodeneingang (5) zugeführten Brenngases und/oder der zugeführten Luft im Sinne einer Optimierung der katalytischen Verbrennung eingestellt werden.

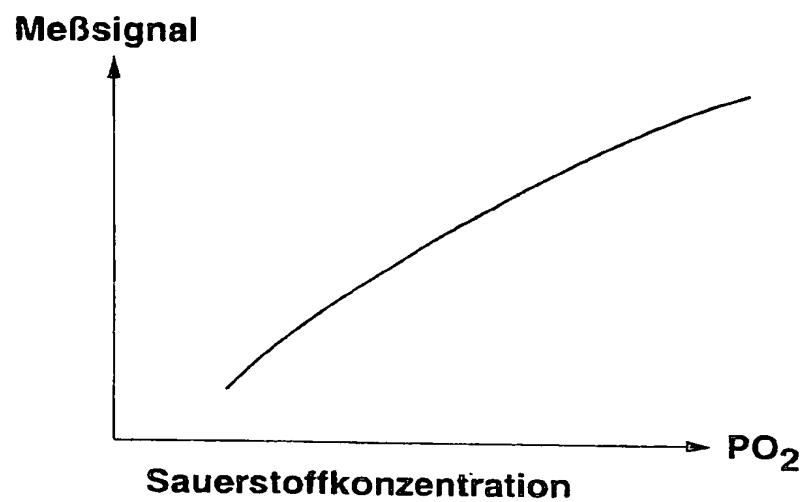
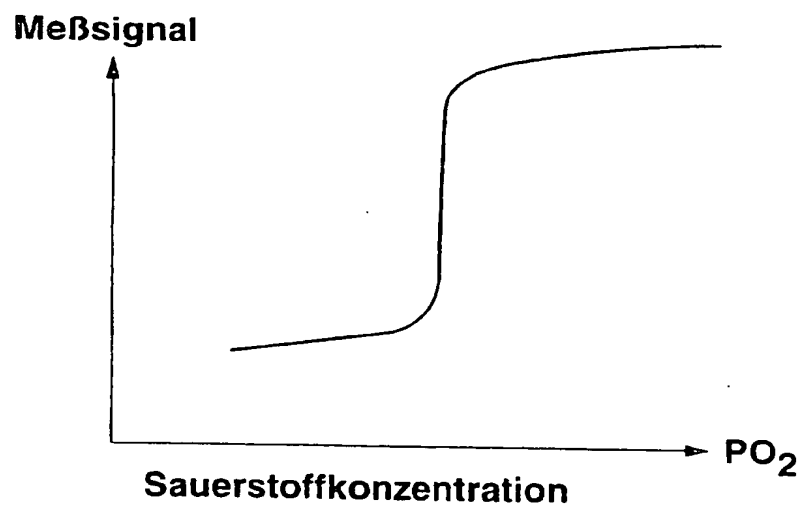
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Messung der Sauerstoffkonzentration mittels einer λ -Meßsonde mit einer Sprungcharakteristik erfolgt, die für einen Bereich geringer Sauerstoffkonzentration ein erstes Signal mit einer geringen konzentrationsabhängigen Signaländerung und für einen Bereich hoher Sauerstoffkonzentration ein zweites, vom ersten Signal verschiedenes Signal mit einer geringen konzentrationsabhängigen Signaländerung, sowie dazwischen ein sich sprungartig änderndes Signal abgibt, und daß die Einstellung der Anodengas- und/oder Kathodengasströme und/oder die Zuführung von Frischluft zur katalytischen Verbrennung im Sinne eines Erlangens hoher Sauerstoffkonzentration erfolgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Messung der Sauerstoffkonzentration mit einer λ -Meßsonde mit einer näherungsweise linearen Signaländerung in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration erfolgt, und daß die Einstellung der Anodengas- und/oder Kathodengasströme und/oder die Zuführung von Frischluft zur katalytischen Verbrennung so erfolgt, daß sich eine Sauerstoffkonzentration in einem vorgegebenen Bereich einstellt.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Messung der Sauerstoffkonzentration im Kathodengasstrom erfolgt und die Gasströme so eingestellt werden, daß eine vorgegebene Mindestkonzentration an Sauerstoff im Kathodengasstrom nicht unterschritten wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Sauerstoffkonzentration so eingestellt wird, daß für Kathodengas und Anodengas ein λ -Verhältnis von 1,4 bis 2,2, vorzugsweise von etwa 1,8 besteht.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren bei einer von einem gasdichten Gehäuse (2) umgebenen Brennstoffzellenanordnung (1) verwendet wird, bei der das Kathodenabgas vom Kathodenausgang (8) in das Innere des gasdichten Gehäuses (2) abgegeben und zur Rückführung zum Kathodeneingang (7) im Inneren des gasdichten Gehäuses (2) in Zirkulation versetzt wird, und wobei wahlweise zumindest ein Teil des Anodenabgases vom Anodenausgang (6) in das Innere des gasdichten Gehäuses (2) abgegeben und dem dort zirkulierenden Kathodengas beigemischt wird.

1 / 2

Fig. 1



2 / 2

Fig. 2**Fig. 3**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/02474

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 H01M8/04 H01M8/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section EI, Week 9513 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class X16, AN 95-095114 XP002039347 & JP 07 022 044 A (ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND) , 24 January 1995 see abstract & PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 95, no. 4, 31 May 1995 JP see abstract & CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 122, no. 22, 29 May 1995 Columbus, Ohio, US; abstract no. 270072, see abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 September 1997

Date of mailing of the international search report

15. 09. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

D'hondt, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int: onal Application No
PCT/EP 97/02474

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 007, 31 July 1996 & JP 08 078030 A (ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND CO LTD), 22 March 1996, see abstract	1
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 033 (E-1493), 18 January 1994 & JP 05 266909 A (TOSHIBA CORP), 15 October 1993, see abstract	1
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 285 (E-287), 26 December 1984 & JP 59 149665 A (TOSHIBA KK), 27 August 1984, see abstract	1
A	--- WO 96 02951 A (MOTOREN TURBINEN UNION ;HUPPMANN GERHARD (DE); KRAUS PETER (DE)) 1 February 1996 see claims 7,11; figures 1A,2A	9
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 295 (E-783), 7 July 1989 & JP 01 076681 A (TOSHIBA CORP), 22 March 1989, see abstract -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/02474

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9602951 A	01-02-96	DE 4425186 C	07-03-96
		CA 2195304 A	01-02-96
		EP 0771477 A	07-05-97

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02474

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 H01M8/04 H01M8/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
------------	--	--------------------

A	<p>DATABASE WPI Section E1, Week 9513 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class X16, AN 95-095114 XP002039347 & JP 07 022 044 A (ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND), 24. Januar 1995 siehe Zusammenfassung & PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 95, no. 4, 31. Mai 1995 JP siehe Zusammenfassung & CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 122, no. 22, 29. Mai 1995 Columbus, Ohio, US; abstract no. 270072, siehe Zusammenfassung</p>	1
---	---	---

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. September 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15. 09. 97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

D'hondt, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02474

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 007, 31.Juli 1996 & JP 08 078030 A (ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND CO LTD), 22.März 1996, siehe Zusammenfassung ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 033 (E-1493), 18.Januar 1994 & JP 05 266909 A (TOSHIBA CORP), 15.Oktober 1993, siehe Zusammenfassung ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 285 (E-287), 26.Dezember 1984 & JP 59 149665 A (TOSHIBA KK), 27.August 1984, siehe Zusammenfassung ---	1
A	WO 96 02951 A (MOTOREN TURBINEN UNION ;HUPPMANN GERHARD (DE); KRAUS PETER (DE)) 1.Februar 1996 siehe Ansprüche 7,11; Abbildungen 1A,2A ---	9
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 295 (E-783), 7.Juli 1989 & JP 01 076681 A (TOSHIBA CORP), 22.März 1989, siehe Zusammenfassung -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02474

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9602951 A	01-02-96	DE 4425186 C	07-03-96
		CA 2195304 A	01-02-96
		EP 0771477 A	07-05-97
